

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С НАФТО[1,2-С]ТИАДИАЗОЛОМ

Воронин Д.П., Страшнова С.Б., Ковальчукова О.В.

Российский университет дружбы народов, Москва

Взаимодействием кристаллогидратов хлоридов переходных 3d-металлов: марганца (II), кобальта (II), никеля (II), меди (II) и цинка с нафто[1,2-с]тиадизолом (**НЛ**) в этанольном и водно-этанольных растворах выделены комплексы состава металл:лиганд 1:2.

Методами ИК и УФ- спектроскопии изучено состояние **НЛ** в различных растворителях и при различных значениях pH среды. Выявлены критерии нейтральной, анионной и катионной форм исходных соединений. В ЭСП этанольных растворов **НЛ** при увеличении pH наблюдается сильный батохромный сдвиг (на 80 нм) полосы π - π^* перехода, что свидетельствует об ионизации гидроксильной группы. Наличие в этих спектрах изобестических точек и обратимость равновесия свидетельствует об устойчивости нейтральной и депротонированной форм **НЛ**. В кислой среде характер спектра зависит от концентрации кислоты. Так при небольших концентрациях кислоты спектр практически не изменяется, а при больших - обнаружен батохромный сдвиг, свидетельствующий о перестройке электронной структуры лиганда. На основании данных ЭСП и элементного анализа показано, что органические молекулы координируют в анионной форме. Спектрофотометрически определены константа основности **НЛ** ($pK = 11,46$) и эффективные константы образования комплексов, значение которых лежит в пределах от $2,6 \cdot 10^4$ (для Mn^{2+}) до $6,6 \cdot 10^9$ (для Cu^{2+}).

На основании анализа длинноволновых полос электронных спектров металлокомплексов сделана полуэмпирическая оценка степени ковалентности хелатного цикла лиганда.

Установлены корреляции между рассчитанными константами и некоторыми физико-химическими характеристиками металлокомплексобразователей (ионным радиусом, потенциалом ионизации, числом валентных электронов катиона, эффективным зарядом). Методом насыщения определен состав комплексов в растворах, который также, как и в кристаллическом состоянии, соответствует отношению: металл:лиганд 1:2.

На основании совокупности экспериментальных и расчетных данных предложена схема строения синтезированных металлокомплексов.